

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Japanese Patent Laid-Open Number 27483/1978

Laid-Open Date: March 14, 1978

Application No.: 101657/1976

Application Date: August 27, 1976

Request for Examination: Not made

Inventor(s): Juichi Shimada, et al

Applicant(s): Hitachi Ltd.

IPC(s): C01N 21/00, G01J 3/44

Specification

Title of the Invention :

Method of evaluating the structure of a material

Claims:

1. A method of evaluating the structure of a material in which the crystallinity of the material is measured by taking notice of one or more of spectral bands in the Raman scattering spectrum of the material and utilizing that the half width thereof or the scattering band intensity of a skirt portion of the spectral peak increases as the crystallinity of the material is worsened.

Detailed Description of the Invention

The present invention provides a method of evaluating the crystallinity, mainly, the grain size of polycrystal of Si or other materials and, in particular, it relates to a method which is particularly effective in a case where the structure

of the material varies or is present in a wide range including amorphous, polycrystal and single crystal structures.

For example, when an Si thin film is deposited on a quartz plate by heat decomposition of silane (SiH_4), it becomes amorphous upon deposition or heat treatment after the deposition at 600 °C or lower, and becomes polycrystal at 700 °C or higher. The situation can be observed by electron diffraction images but this is not simple and convenient because a specimen has to be placed in vacuum. In addition, in a case of the polycrystals, if the axes of microcrystal are aligned to some extent, spots appear in the diffraction images making quantitative evaluation difficult. In this regard, vacuum is not necessary in the use of Raman spectrometry and this can be used conveniently with no requirement of taking the crystal orientation in consideration since the Raman scattering includes no anisotropy when the crystal form is of a cubic system as in Si. In addition, when the Raman scattering attributable to impurities or lattice defects, there is also a possibility that impurities can be identified. As described above, structures of materials widely ranging from amorphous, polycrystal to single crystal can be evaluated simply and conveniently by using the method of the invention. Then, the Raman scattering is non-elastic light scattering caused by lattice vibrations in the material, and it is necessary to preserve the energy and the momentum before and after the

scattering. Fig. 1 schematically illustrates a dispersion relation of the lattice vibrations in crystals. Since the wave number q at the Brillouin zone end is about $\sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$, while the wave number k of light is about $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ considering a region near visible light, it can be seen that the lattice vibrations scattered in the course of the Raman scattering only consists of a mode $q \approx 0$ in the figure. Considering the Raman scattering process, scattered light appears on a lower energy side and a higher energy side of an incident light energy corresponding to emission and absorption of lattice vibrations in the vicinity: $q \approx 0$ as shown in Fig. 2. They are usually referred to as Stokes line and anti-Stokes line respectively. The difference between the wave number of the scattered light and the wave number of the incident light is $\pm \Delta k$. Relative to Δk , the Raman spectrum usually shows the scattering band intensity thereof.

Raman scattering in a polycrystal is to be considered. As the grain size becomes smaller (assuming grain size as D), it results in uncertainty for the wave number of about $2\pi/D$. Since the dispersion relation in each of microcrystal may be considered identical with that shown in Fig. 1, it may be considered that the Raman spectrum changes due to blurring of the wave number described above. With respect to the dispersion relation of the lattice vibration in a solid, energy lowers as the wave number increases in the optical analysis

as shown in Fig. 1. Therefore, increase in the uncertainty for the wave number q described above is observed as the increase of the scattering band intensity on the smaller Δk side by the Raman peak.

Fig. 3 shows skirt portions of primary Raman spectra for various specimens of Si including amorphous, polycrystal and single crystal. As is apparent from the figure, the side of the larger Δk than the peak in the specimens agrees with the case of the single crystal except for amorphous, which corresponds to that the energy is highest at $k = 0$ in the dispersion relation in Fig. 1. In the case of the single crystal as shown in Fig. 3, the scattering band intensity increases in the smaller Δk side as the temperature for the heat treatment lowers. This means that scattering is possible for a larger wave number region by the increase in the uncertainty of the wave number described above, which corresponds to that the scattering band intensity increases in the smaller Δk side as is apparent from the dispersion relationship. If the dispersion relationship is previously examined as described above, the crystal grain size of microcrystals can also be measured. While the explanations have been made relative to the primary Raman scattering, this can be utilized also for Raman spectrum of secondary or higher Raman spectra. However, in the secondary Raman scattering, since it may suffice that the preservation side both for the

wave number and the energy are established for the sum of the lattice vibrations concerning the scattering, the degree of change in the spectra due to the uncertainty of the wave number is usually small. Therefore, this is often not so advantageous to be used for the evaluation.

The features and the effects of the invention will become apparent with reference to the following examples.

Example 1

A method of evaluating the structure of an Si thin film by using the present invention is to be described. A monochromatic light at a wavelength of 6428 Å from a Kr ion laser was used here as an incident light for obtaining Raman spectra. Since the wavelength corresponds to an energy higher than the band gap of Si crystal, the invasion distance of the light into Si is as shallow as about 10 μm in a case of the single crystal and it is further shallower as about 1000 Å in the case of the amorphous. This is rather advantageous in the measurement for the thin film specimen. On the contrary, since an interaction distance between the light and the specimen is shortened by so much, a high sensitivity is required for the measuring instrument. The measuring device used in this example has a Kr ion laser at 100 mW of output as an light source, separates Raman scattering light from the specimen by a double mono chrometer, and conducts detection and recording by using

a light detector of a photon counting system using a photomultiplier and a recorder.

As a specimen for demonstrating the effectiveness of this evaluation method, an Si thin film of about 1 μm deposited by a heat decomposition method of silane (SiH_4) on a quartz plate was used. In this case, the structure of the Si thin film changes depending on the temperature of the substrate upon deposition. Fig. 3 shows main portions of Raman spectra for the specimens. Since Si in a crystallized state is a complete covalent bond crystal of a diamond crystal structure, primary Raman active lattice vibrations have lateral or vertical optical modes and both of them are degenerated. Therefore, the primary Raman spectrum to be observed gives only one peak. The peak appears at 525 cm^{-1} in Fig. 3. Referring to the dispersion relation in Fig. 1, this corresponds to the process of emitting lattice vibrations of the optical mode: $q \approx 0$

As is apparent from Fig. 3, upon deposition at a substrate temperature of 600°C or higher, higher Δk sides to the primary Raman spectral peak agree with the case of the single crystal irrespective of the substrate temperature. On the other hand, in the smaller Δk sides, the scattering band intensity decreases along with increase in the substrate temperature, and approaches to the case of the single crystal. The facts can be understood in view of the dispersion relation in Fig. 1 as below. The grain size of the polycrystal decreases as

the substrate temperature lowers upon deposition of Si. Therefore, the selection rule of the Raman scattering to the wave number is moderated and vibrations for greater wave number can also be scattered. However, as apparent from the dispersion relation, since the vibration number is highest at $q = 0$, even when the selection rule of the wave number is moderated, the scattering band intensity on the larger Δk side scarcely changes. However, the scattering band intensity in the smaller Δk side increases along with lowering of the substrate temperature. As the substrate temperature further lowers to 650 °C or lower, the peak position itself changes and displaces to the side of the lower wave number. It should be considered that the dispersion relation itself has been changed. According to the experiment of electron diffraction (N. Nagashima & N. Kubota: JJA p 14 1105 (1975)), it is found that Si is amorphous at 600 °C or lower and it may be considered that the spectra in the figure correspond to the dispersion relation of amorphous Si. As described above in this example, adequacy of the crystallinity can be evaluated by measuring the Raman scattering band intensity at two different wavelengths (for example, at 525 cm^{-1} and 500 cm^{-1}) and determining the ratio therebetween.

Fig. 4 shows a relation between the average grain size of a polycrystal Si thin film measured by transmission type electron microscopic images and the Raman scattering band

intensity ratio at Δk being 525 cm^{-1} and 500 cm^{-1} determined by the measurement of the Raman spectra for the identical specimen. Further, the positions for the spectral peaks are also plotted relative to the grain size. When such a relation is once determined, the average grain size can be determined by merely measuring the Raman scattering band intensity ratio.

Further, while there is no clear definition for the amorphous and the polycrystal, assuming the state in which a blurred ring pattern appears in usual electron diffraction image as amorphous, it is known that a specimen of 30 \AA in average grain size is amorphous in Fig. 4. Since the Raman peak displaces to the smaller side of Δk side corresponding to this fact, this method also has a feature capable of discriminating the amorphous and the polycrystal by measuring the peak shift.

The measuring method according to the invention can be summarized as below.

- (1) A method of evaluating the structure of a material in which the crystallinity of the material is measured by taking notice of one or more of spectral bands in the Raman scattering spectrum of the material and utilizing that the half width thereof or the scattering band intensity of a skirt portion of the spectral peak increases as the crystallinity of the material is worsened.
- (2) A method of evaluating the crystallinity of the material in the evaluation method (1) above, which utilizing the fact

that the scattering band intensity on the side of the lower wave number shift in the primary Raman spectral band of particularly great scattering band intensity increases due to lattice defect or other irregularities.

(3) A method of discriminating the amorphous and the crystalline state by utilizing that the Raman spectrum for the material to be evaluated in the evaluation method (2) above greatly differs between the amorphous and the crystalline state and, particularly, that the primary Raman spectrum displaces to the side of the lower wave number when it becomes amorphous.

Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is a diagram showing the dispersion relation of lattice vibration in a crystal material, Fig. 2 is a view for explaining the primary Raman scattering process, Fig. 3 is a graph showing the change of Raman spectra to the change of substrate temperature upon preparing Si thin films by heat decomposition of silane (SiH_4), and Fig. 4 is an explanatory view for determining the average crystal grain size in Si film from Raman scattering spectra.

Fig. 1

- 1 vibration number
- 2 wave number
- 3 optical mode

4 acoustic mode

Fig. 2

1 incident light

2 stokes light

3 anti-stokes light

4 photon energy

Fig. 3

1 Raman scattering band intensity (optional unit)

2 substrate temperature (amorphous)

3 (amorphous + polycrystal)

4 (polycrystal)

5 (polycrystal)

6 single crystal

7 primary Raman peak

8 wave number shift

Fig. 4

1 Raman scattering band intensity ratio

2 primary Raman spectral peak Δk

3 single crystal

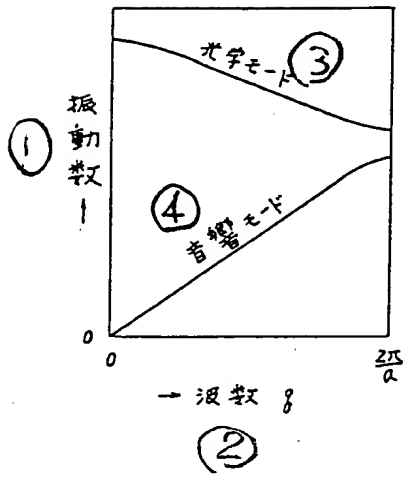
4 intensity ratio of single crystal

5 amorphous

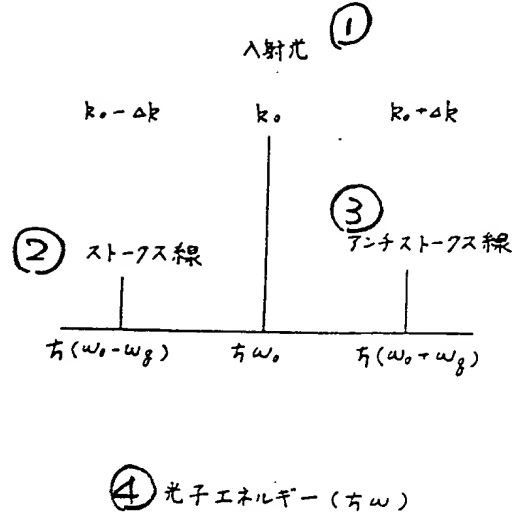
6 polycrystal

7 average grain size

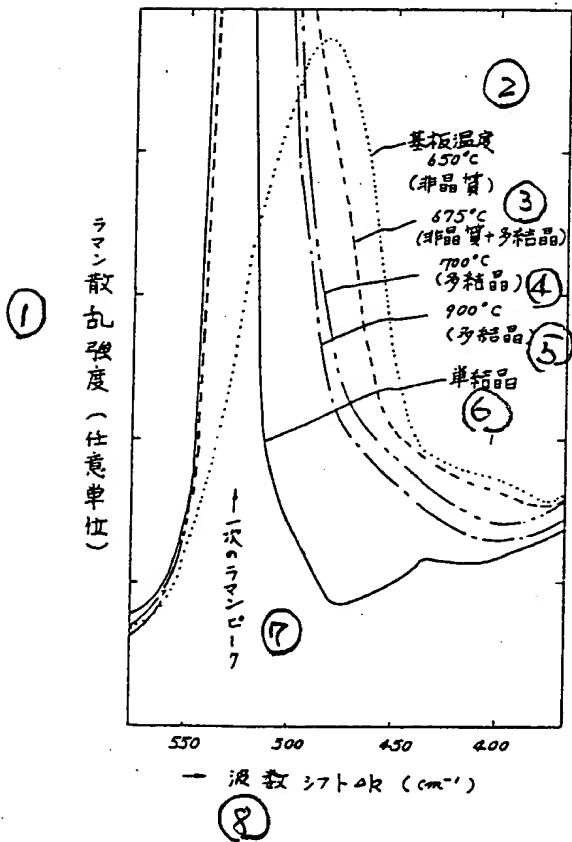
第 1 図 (Fig. 1)



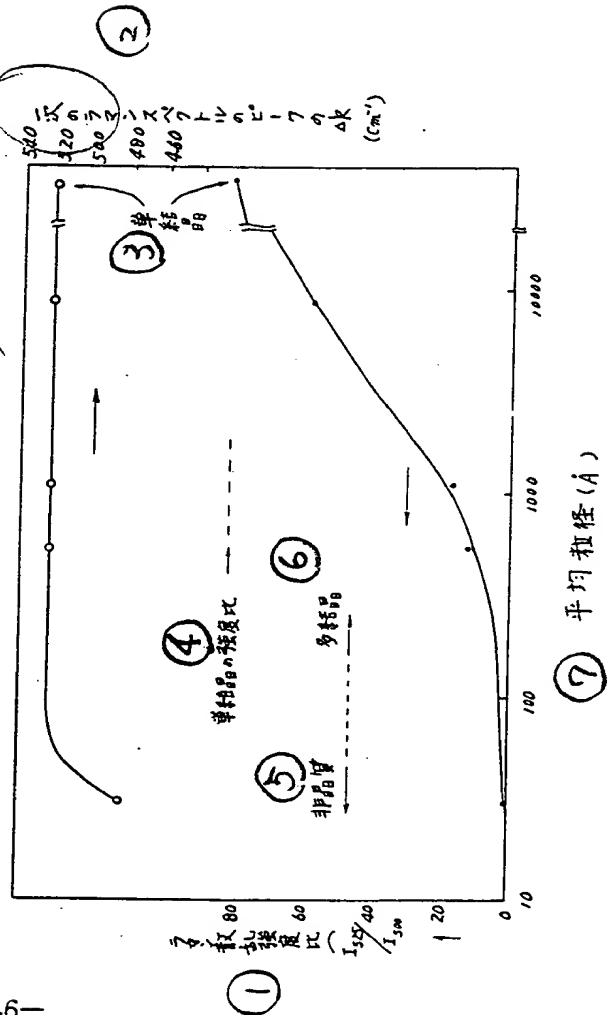
第 2 図 (Fig. 2)



第 3 図 (Fig. 3)



第 4 図 (Fig. 4)



DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2000 EPO. All rts. reserv.

2348475

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 53027483 A2 780314 <No. of Patents: 001>

EVALUTION OF MATERIAL STRUCTURE (English)

Patent Assignee: HITACHI LTD

Author (Inventor): SHIMADA JIYUICHI; KOBAYASHI KEISUKE; KATAYAMA RIYOUSHI;

KOMATSUBARA KIICHI

IPC: *G01N-021/00; G01J-003/44

JAPIO Reference No: *020062E001953;

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
JP 53027483	A2	780314	JP 76101657	A	760827 (BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 76101657 A 760827

⑬日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開
昭53—27483

⑥Int. Cl.² 識別記号 ②日本分類 庁内整理番号 ③公開 昭和53年(1978)3月14日
G 01 N 21/00 113 A 31 7458—23
G 01 J 3/44 113 D 4 6807—49 発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭材料構造の評価法

①特 願 昭51—101657
②出 願 昭51(1976)8月27日
②発 明 者 嶋田寿一
国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地 株式会社日立製作所中央研
究所内
同 小林啓介
国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地 株式会社日立製作所中央研
究所内

②発 明 者 片山良史
国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地 株式会社日立製作所中央研
究所内
同 小松原毅一
国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地 株式会社日立製作所中央研
究所内
⑦出 願 人 株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内一丁目5
番1号
⑧代 理 人 弁理士 薄田利幸

明 細 書

発明の名称 材料構造の評価法
特許請求の範囲

材料のラマン散乱スペクトル中の1または2以上のスペクトル帯に注目し、その半値巾、またはスペクトルピークのうちの部分の散乱強度が該材料の結晶性が悪くなるにしたがつて増加することを利用して該材料の結晶性を測定することを特徴とする材料構造の評価法。

発明の詳細な説明

本発明はSiその他の材料の結晶性、主として多結晶の粒径をラマンスペクトルの形状から評価する方法を提供するものであり、特に該材料の構造が非晶質、多結晶、単結晶と広範囲に変化ないしは存在する場合に特に有効な方法に関するものである。

例えばSi薄膜をシリコン(SiH₄)の熱分解によつて石英板上に被着する場合600℃以下で被着、または被着後熱処理した場合は非晶質となり、700℃以上では多結晶となる。この様子は電子

線回折像で観測出来るが試料を真空中に入れる必要があるのでは不便でない。しかも多結晶の場合微結晶の軸がある程度そろつて回折像にスポットが現われ、結晶性についての定量的な評価が困難である。この点ラマン分光法を用いれば真空は不要であり、Siの様に結晶形が立方晶の場合にはラマン散乱に異方性が無いので結晶方位を考慮する必要が無く、簡便に使用出来る。加えて不純物や格子欠陥に起因するラマン散乱が観測出来る場合には不純物等の同定が出来る可能性もある。この様に本発明の方法を用いれば非晶質から多結晶、単結晶にわたる広範囲の材料構造を簡便に評価出来る。次にラマン散乱は材料中の格子振動等による光の非弾性散乱であり、その散乱の前後でエネルギーと運動量が保存する必要がある。第1図は結晶中に於ける格子振動の分散関係を略記したものである。フリアンゾン端の波数 q は $\sim 10^9$ cm^{-1} 程度であるのに対し、光の波数 k は可視光近傍を考えると $\sim 10^5 \text{cm}^{-1}$ 程度であるからラマン散乱過程によつて散乱される格子振動は図の

$q \approx 0$ 近傍のモードのみであることがわかる。一次のラマン散乱過程を考えると第2図に示すごとく $q \approx 0$ 近傍の格子振動の放出、吸収に対応して入射光エネルギーの低エネルギー側および高エネルギー側に散乱光が現われる。これらを通常各々ストークス線、アンチストークス線と呼ばれている。これらの散乱光の波数と入射光の波数の差は $\pm \Delta k$ となる。ラマンスペクトルは通常 Δk に対してその散乱強度を示す。

今多結晶中でのラマン散乱を考える。粒径が小さくなってくると(粒径を D とする) $2\pi/D$ 程度の波数の不確定が出てくる。各結晶中の分散関係は第1図と変らないと考えて良いからラマンスペクトルには上述の波数のばけによつて変化すると考えて良い。普通固体中の格子振動の分散関係は第1図に示した様に光学分析では波数が大きくなるとエネルギーは下がる。そのため前述の波数 q の不確定さの増加はラマンピークより Δk の小さい側の散乱強度の増加として観測されることになる。

Δk の変化の割合は少ないのが普通である。そのため評価に利用するには有利でないことが多い。

本発明の特徴および効果は下記の実施例から明らかとなるであろう。

実施例 1

本発明を用いて、Si 薄膜の構造の評価を行う方法を述べるラマンスペクトルを得るための入射光としてここでは Kr イオンレーザーの 6428Å の波長の単色光を用いた。この波長は Si 結晶のバンドギャップより大きなエネルギーに対応するのでこの光の Si 中への侵入距離は単結晶の場合で約 10 μm 位の浅さであり、非晶質ではさらに浅くなつて 1000 Å 程度となる。このことは薄膜試料の測定にはかえつて好都合である。その反面光と試料の相互作用距離がそれだけ短くなるから測定器は高感度を要求される。本実施例で用いた測定装置は出力 100 mW の Kr イオンレーザーを光源とし、ダブルモノクロメータで試料よりのラマン散乱光を分離し、光電子増倍管を用いた光子計数方式の光検出器および記録計で検出、

第3図は Si について非晶質から多結晶、単結晶までの種々の試料についての一次のラマンスペクトルのうちの部分を示す。図を見れば明らかなごとく非晶質を除く試料ではピークより Δk の大きい側は単結晶の場合に一致しており、第1図の分散関係で $k=0$ でエネルギーが最高となることに対応している。第3図に示すごとく単結晶の場合熱処理温度が低下するにしたがつて Δk の小さい側の散乱強度が強くなっている。これは上述の波数の不確定の増加によつて、より大きな波数領域まで散乱が可能となることを意味し、このことは分散関係から明らかなごとく Δk の小さい側の散乱強度が強くなることに対応している。この様に前もつて分散関係を調べておけば、微結晶粒径を測定出来ることになる。上記説明は一次のラマン散乱について述べたが二次以上のラマン散乱スペクトルについても同様に利用出来る。しかし、2次のラマン散乱では波数、エネルギー共その保存側が散乱に関与する格子振動の合計について成立すれば良いので、波数の不確定によるスペクト

記録する。

本評価法の有効性を明らかにするための試料として約 1 μm の Si 薄膜を石英板上にシラン (SiH₄) の熱分解法によつて被着したものを用いた。この場合被着時の基板温度によつて Si 薄膜の構造が変化する。第3図はそれらの試料のラマンスペクトルの主要部分である。結晶状態の Si はダイヤモンド型の結晶構造を持ち、完全共有結合結晶であるから一次のラマン活性な格子振動は横型および縦型光学モードであり、両者は縮退している。そのため観測される一次のラマンスペクトルはたゞ一つのピークを与えることになる。そのピークが第3図の 525 cm^{-1} に現われている。第1図の分散関係で言うところの $q \approx 0$ の光学モードの格子振動を放出する過程に対応する。

第3図から明らかなごとく 600°C 以上の基板温度で被着した場合、一次のラマンスペクトルピークの高 Δk 側は基板温度に依らず、単結晶の場合と一致している。一方 Δk の小さい側はその散乱強度が基板温度の上昇と共に減少し、単結晶の

場合に近づく。これらの事実は第1図の分散関係から次の様に理解出来る。Si 被着時の基板温度が下がると多結晶粒径が小さくなる。そのため波数に対するラマン散乱の選択側がゆるくなり、大きな波数の振動も散乱可能となる。しかし分散関係から明らかごとく $q=0$ の振動数が最も高いから波数に関する選択側がゆるくなつても Δk の大きい側の散乱強度はほとんど変化しない。しかし Δk の小さい側の散乱強度は基板温度の低下と共に増加することになる。基板温度がさらに低くなり 650°C 以下になるとピークの位置そのものが変化し低波数側にずれる。これは分散関係そのものが変化したと考えるべきである。電子線回折の実験によれば (N. Nagashima & N. Kubota, JJAP14 1105 (1975)) 600°C 以下では非晶質であることがわかつており、図中のスペクトルは非晶質 Si の分散関係に対応していると考えてよい。この様にして本実施例ではラマン散乱強度を2種の異なる波長 (例えば 525cm^{-1} と 500cm^{-1}) で測定し、その比を求めることによ

以上のスペクトル帯に注目しその半値巾、またはスペクトルピークのすその部分の散乱強度が該材料の結晶性が悪くなるにしたがつて増加することを利用して該材料の結晶性を簡便に測定する材料構造の評価法。

(2) (1)の評価法において、特に散乱強度が大きい一次のラマンスペクトル帯の低波数シフト側の散乱強度が格子欠陥その他の不規則性によつて増加することを利用した該材料の結晶性の評価法。

(3) (2)の評価法において被評価材料のラマンスペクトルが非晶質と結晶質で大きく異なること、特に一次のラマンスペクトルが非晶質になると低波数シフト側にずれることを利用した非晶質と結晶質の判別法。

図面の簡単な説明

第1図結晶材料中での格子振動の分散関係を説明する図、第2図は一次のラマン散乱過程を説明する図、第3図はシラン (SiH_4) の熱分解によつて Si 薄膜を製作する際の基板温度の変化に対するラマンスペクトルの変化を示す図、第4図はラ

り、結晶性の良否を評価することが出来る。

第4図は透過形電子顕微鏡像から測定した多結晶 Si 薄膜の平均粒径と同一試料のラマンスペクトルの測定から求めた Δk が 525cm^{-1} および 500cm^{-1} に於けるラマン散乱強度比の関係を示したものである。またスペクトルピークの位置も粒径に対してプロットしてある。一度この様な関係を求めておけばラマン散乱強度比を測定するだけで平均粒径を求めることが出来る。

また非晶質と多結晶の明確な定義は無いが、通常電子線回折像でぼやけたリングパターンが出る状態を非晶質と呼ぶと、第4図では平均粒径 30\AA の試料は非晶質であることがわかつている。この事実に対応してラマンピークが Δk の小さい側につれるから、このピークシフトを測定することにより非晶質と多結晶の判定も出来ると言う特長をも併せ持つ方法である。

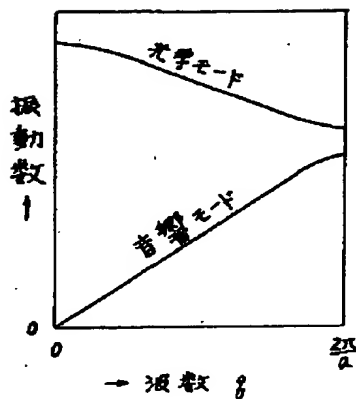
以下、本発明の測定法の要点をまとめると次の様になる。

(1) 材料のラマン散乱スペクトル中の1または2

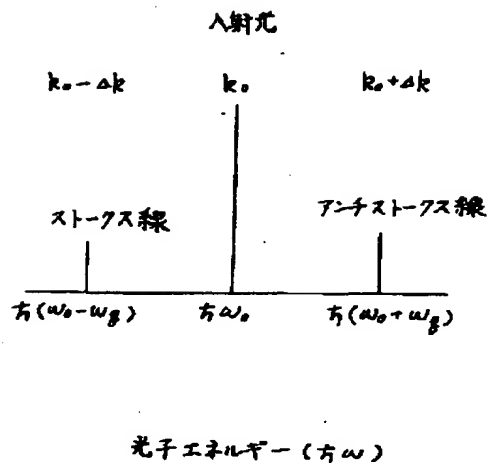
マン散乱スペクトルから Si 膜中の平均結晶粒径が求まることを説明する図である。

代理人 弁理士 薄田利雄

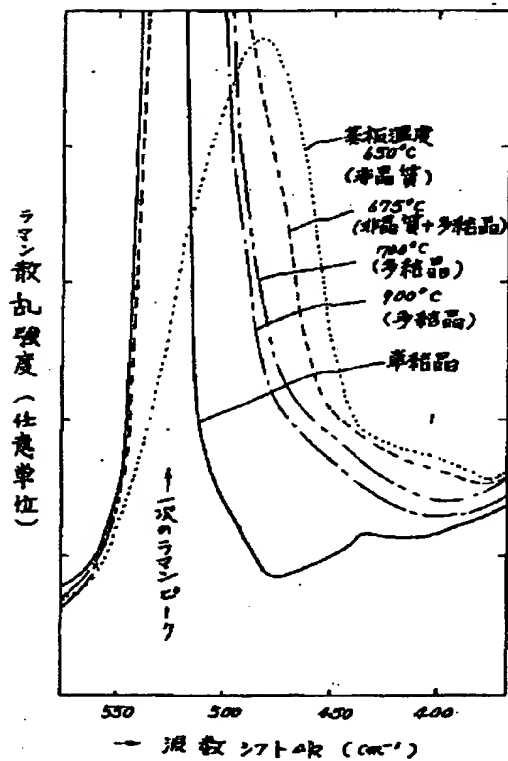
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

